

151

Int. Cl.:

C 07 d, 5/02

3

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



152

Deutsche Kl.: 12 q, 24

160

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 332 906

Aktenzeichen: P 23 32 906.8

Anmeldetag: 28. Juni 1973

Offenlegungstag: 4. April 1974

Ausstellungspriorität: —

51

Unionspriorität

52

Datum: 18. September 1972

53

Land: Japan

54

Aktenzeichen: 93457-72

55

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran

56

Zusatz zu: —

57

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Kao Soap Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Hegel, K. Th., Dr.; Dickel, K., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Miya, Bunji, Wakayama (Japan)

DT 2 332 906

DR. KARL TH. HEGEL · DIPL.-ING. KLAUS DICKEL
P A T E N T A N W Ä L T E 2332906

2000 Hamburg 50
Große Bergstraße 228
Postfach 50 06 62
Telefon: (0411) 89 62 96
Telegramm-Adresse: Doellnerpatent

Ihr Zeichen:

Unser Zeichen:

Datum

Unsere Mappe: H 2176
Dr. He/Bo

27. Juni 1973

Kao Soap Co., Ltd.
7-18, 1-chome, Nihonbashi-Bakurocho, Chuo-ku,
Tokyo/Japan

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung und Dehydratisierung von Maleinsäureanhydrid in der Gasphase in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators und eines Dehydratisierungskatalysators.

Ein erstes Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Katalysatorzusammensetzung, die leicht zur Verwendung für technische Zwecke bei der obigen Reaktion herzustellen ist und dabei gleichzeitig sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute an Tetrahydrofuran liefert.

-2-

409814/1184

Es ist bekannt, daß Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung und Dehydratisierung von Maleinsäureanhydrid hergestellt werden kann und daß ein kupferhaltiger Katalysator oder eine Katalysatormischung eines kupferhaltigen Katalysators und eines Dehydratisierungskatalysators für die Reaktion Verwendung finden können. Es ist auch bekannt, daß verhältnismäßig gute Ergebnisse erzielt werden, wenn ein Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator als kupferhaltiger Katalysator verwendet wird, wobei Aluminium als Dehydratisierungskatalysator dienen kann.

Indessen sind alle bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran unbefriedigend infolge ungenügender Ausbeuten. Unter den verschiedenen Veröffentlichungen, in denen Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran beschrieben sind, beträgt die höchste Ausbeute 96%, d.h. das fertige Erzeugnis enthält noch 4% Unreinheiten. Andere Angaben, in denen höhere Ausbeuten genannt werden, sind hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit zweifelhaft oder die Ausbeuten lassen sich nicht reproduzieren. Obwohl die Menge der angegebenen Verunreinigungen, d.h. der rechnerische Verlust, in dem erhaltenen rohen Tetrahydrofuran nur etwa 4% beträgt, tritt durch die Verunreinigungen ein weiterer recht erheblicher Verlust ein, da das Erzeugnis zur Beseitigung der Verunreinigungen gereinigt werden muss. Aus diesem Grunde ist die Verminderung der Menge dieser Verunreinigungen bei der technischen Durchführung des oben genannten Verfahrens von erheblicher Wichtigkeit.

409814/1184

-3-

Es wurde nun eine Katalysatorzusammensetzung gefunden, die ganz ausgezeichnete Ergebnisse bei der industriellen Herstellung von Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung und Dehydratisierung von Maleinsäureanhydrid liefert. Wie gefunden wurde, können die in dem hergestellten Tetrahydrofuran enthaltenen Verunreinigungen durch Anwendung eines speziellen Dehydratisierungskatalysators, der eine spezielle Heißbehandlung erfahren hat, erheblich vermindert werden. Obwohl Sauerton, Molybdäntrioxyd, eine Mischung von Siliciumdioxyd und Aluminiumoxyd, Aluminiumoxyd allein, wasserfreies Nickelsulfat und dergleichen als brauchbare Dehydratisierungskatalysatoren im allgemeinen betrachtet werden, wurde gefunden, daß ein Dehydratisierungskatalysator, der ein Molverhältnis von Siliciumdioxyd zu Aluminiumoxyd von 0,03 bis 0,5 : 1 aufweist und bei 950 bis 1150°C kalzinieren ist, besonders bemerkenswerte Ergebnisse liefert. Es wurde weiter gefunden, daß die im Tetrahydrofuran enthaltenen Verunreinigungen auf weniger als 2% durch Verwendung einer Kombination dieses Siliciumdioxyd-Aluminiumoxyd-Katalysators mit einem optimalen Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator in bestimmten Mengenverhältnissen vermindert werden können.

Die Erfindung schafft ein Verfahren für die Herstellung von Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung und Dehydratisierung von Maleinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 200 bis 300°C und bei einem Druck von 10 bis 50 kg/cm² bei einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäureanhydrid von 10 : 1 bis 200:1. Dabei wird die Reaktion in Gegenwart eines Katalysatorgemisches durchgeführt, wobei der eine Katalysator durch Kalzinieren eines Kieselsäurealuminiumoxydkatalysators mit einem Molverhältnis von Kieselsäure zu Aluminiumoxyd von 0,03 bis 0,5 : 1 bei 950 bis

1150°C erhalten ist, während der zweite Bestandteil aus einem Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator besteht. Dabei bildet dieser kupferhaltige Katalysator 30 bis 80 Gew.-% der Mischung.

Der soeben erwähnte optimale Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator wird durch Auflösen von 1 Mol CuSO_4 , 0,6 bis 0,8 Molen CrO_3 und 0,3 bis 0,5 Molen ZnSO_4 in einer wässrigen Natriumcarbonatlösung, Zusatz von Natriumhydroxyd zu der Lösung um Ausfällung zu erreichen, Waschen des Niederschlages mit Wasser und Trocknen und Kalzinieren des Niederschlages hergestellt. Wenn das Mengenverhältnis von Kupfer, Chrom und Zink nicht innerhalb des oben angegebenen Gebietes liegt, wird die Wirkung des erhaltenen Kupfer-Chrom-Zink-Katalysators etwas vermindert, und mitunter lässt sich die Menge der in dem hergestellten Tetrahydrofuran enthaltenen Verunreinigungen nicht unter 2 % halten. Ausgezeichnete Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn ein solcher Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator in Verbindung mit dem oben angegebenen speziellen Dehydratisierungskatalysator gemäß vorliegender Erfindung verwendet wird. Die geeignete Kalzinierungstemperatur des Kupfer-Chrom-Zink-Katalysators beträgt 400 bis 500°C, aber auch wenn höhere Kalzinierungstemperaturen verwendet werden, ergibt sich hierdurch kein bemerkenswerter Unterschied.

Das Mengenverhältnis des Kupfer-Chrom-Zink-Katalysators zum Kieselsäuretonerde-katalysator soll so eingeregelt werden, daß der Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator in einer Menge von 30 bis 80 Gew.-% in der Mischung enthalten ist.

Im übrigen werden bei der Hydrierung und Dehydratisierung des Maleinsäureanhydrids die üblichen Reaktionsbedingungen angewendet. Die Reaktion kann mit einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäureanhydrid von 10 bis 200 : 1 unter einem Druck von 10 bis 50 kg/cm² und bei einer Temperatur von 200 bis 300°C durchgeführt werden.

Das Mischen des Kupfer-Chrom-Zink-Katalysators und des Kieselsäuretonerde-katalysators kann naturgemäß auf mechanischem Wege geschehen; aber wenn die Mischung unter Verwendung eines Bindemittels erfolgt, das aus einer gelförmigen Lösung besteht, die durch Zusatz von Oxalsäure zu einer wässrigen Chromtrioxydlösung hergestellt ist, und die so erhaltene Mischung dann kalziniert wird, erhöht sich die physikalische Festigkeit des fertigen Katalysators erheblich, und Unzuträglichkeiten durch Zerbrechen des Katalysators bei kontinuierlicher langer Reaktionsdauer können auf diese Weise verhindert werden. Das als Bindemittel verwendete Chrom hat keinen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Masse.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung soll nun in größeren Einzelheiten unter Bezugnahme auf die folgenden Erläuterungsbeispiele beschrieben werden.

Beispiel 1

229 g Na₂CO₃ werden in 2,1 l Wasser gelöst. Dieser Lösung werden eine wässrige Lösung von 623 g ZnSO₄·7H₂O in 2,1 l Wasser, ferner eine wässrige Lösung von 435 g CrO₃ in 0,65 l Wasser und eine wässrige Lösung von 1446 g CuSO₄·5H₂O in 4,3 l Wasser nach und nach zugesetzt. Nachdem die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hat, wird eine wässrige Lösung von 463 g NaOH in 2,1 l

Wasser zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wird dreimal mit 6 l Wasser gewaschen, über Nacht bei 120°C getrocknet, dann pulverisiert und 3 Stunden lang bei 450°C kalziniert. Die Ausbeute beträgt 533 g. Das Erzeugnis wird als Katalysator A im folgenden bezeichnet.

Ein Kieselsäuretonerdegemisch $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mit einem Molverhältnis von 1 : 0,112 wird bei 1000°C kalziniert und dann gepulvert. Es liefert einen Katalysator B.

200 g CrO_3 werden zu 200 g Wasser zugesetzt. Dieser Lösung wird eine wässrige Lösung von 318 g Oxalsäure in 750 g Wasser zugefügt. Nach einer 1-stündigen Reaktion bei 50°C erhält man eine reduzierte Chromgelösung, die als Bindemittel C bezeichnet wird.

100 g des Katalysators A, 100 g des Katalysators B und 44 g des Bindemittels C werden zusammengeknetet und zu Pillen von 1 mm Durchmesser mit Hilfe einer Pillen-Drehmaschine geformt. Die Pillen werden über Nacht an der Luft getrocknet und dann bei 450°C 3 Stunden lang kalziniert. 15 g der so erhaltenen Katalysatormischung werden in ein Reaktionsrohr mit 10 mm Innendurchmesser gebracht, die Temperatur der Katalysatormischung wird auf 170°C erhöht, während bei einem Druck von 0,5 kg/cm² Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 33 l/Stunde hinübergeleitet wird. Darauf wird dem Stickstoffgas ein Liter Wasserstoffgas pro Stunde zugesetzt; die Mischung von Stickstoff und Wasserstoffgas wird mit einer Geschwindigkeit von 34 l/Std. 100 Minuten lang eingeleitet, während die Temperatur schrittweise auf 250°C erhöht wird. Schließlich wird Wasserstoff allein mit einer Geschwindigkeit von 66 l/Std. 1 Std. lang zur Reduzierung des Ka-

talysators hinübergeleitet.

Das den Katalysator enthaltende Reaktionsrohr wird auf 245°C gehalten; eine Gasmischung aus Wasserstoff und Maleinsäureanhydrid mit einem Wasserstoffdruck von 35 kg/cm² und einem Maleinsäureanhydridruck von 120 mm Hg (absolut gemessen) wird über den Katalysator hinübergeleitet. Die durchschnittliche Verweildauer beträgt 5,3 Sekunden. Der Tetrahydrofuran-gehalt des Produktes betrug 99,2 Gew.-%, der Gehalt an Verunreinigungen lag lediglich bei 0,8%.

Zum Vergleich wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied wiederholt, daß die Kalzinierungstemperatur bei der Herstellung des Katalysators B auf 700°C erhöht wurde. Der Tetrahydrofurangehalt des Endproduktes betrug 96%.

Schließlich wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied wiederholt, daß die Reaktionstemperatur von 245 auf 270°C erhöht und die durchschnittliche Verweildauer von 5,3 auf 2,2 Sekunden vermindert wurde. Der Tetrahydrofurangehalt des Endproduktes betrug 98%.

Beispiel 2

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 100 g des Kupfer-Chrom-Zink-Katalysators A und 100 g des Kieselsäuretonerde-katalysators B durch die folgenden Mengen der entsprechenden Katalysatoren ersetzt wurden.

~~8~~

Dabei wurden die angegebenen Resultate erhalten :

Katalysators A(g)	Katalysator B(g)	Tetrahydrofuran-gehalt des Endproduktes in Gew.-%
60	140	98,2
160	40	98,0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung und Dehydratisierung von Maleinsäureanhydrid bei einer Temperatur von 200 bis 300°C unter einem Druck von 10 bis 50 kg/cm² bei einem Molverhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäureanhydrid von 10 : 1 bis 200 : 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer Metalloxydkatalysatormischung durchgeführt wird, die aus einem durch Kalzinieren eines Kieselsäuretonerdekatalysators mit einem Molverhältnis von Kieselsäure zu Tonerde von 0,03 bis 0,5 : 1 bei 950 bis 1150°C hergestellten Katalysator und einem Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator besteht, wobei das Mengenverhältnis des Kupfer-Chrom-Zink-Katalysators in der Mischung 30 bis 80 Gew.-% beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Kupfer zu Chrom zu Zink im Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator 1:0,6 - 0,8 : 0,3 - 0,5 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupfer-Chrom-Zink-Katalysator durch Auflösen von 1 Mol CuSO₄, 0,6-0,8 Molen CrO₃ und 0,3 bis 0,5 Molen ZnSO₄ in wässriger Lösung, Zusatz von Natriumhydroxyd zur Bildung eines Niederschlages, Waschen des Niederschlages mit Wasser und Trocknen und Kalzinieren dieses Niederschlages gewonnen ist.